

공개특허 제2001-23642호(2001.03.26) 1부.

[첨부그림 1]

특 2001-0023642

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(61) Int. Cl. ⁷ H03B 33/00	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특 2001-0023642 2001년 03월 26일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 변역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원출원일자 (81) 지정국	10-2000-7002293 2000년 03월 03일 2000년 03월 03일 PCT/JP1999/03889 1999년 06월 25일 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴	(87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자 WO 2000/05328 2000년 02월 03일
(30) 우선권주장 (71) 출원인 (72) 발명자	10-222272 1998년 07월 22일 일본(JP) 티디케이 가부시키가이샤 사토 히로시 일본 도쿄도 후오구 니혼바시 1초메 13번 1고 아라미미찌오 일본, 도쿄 103-8272, 후오구, 니혼바시 1-초메, 13-1, 티디케이코퍼레이션내 고보라이사루 일본, 도쿄 103-8272, 후오구, 니혼바시 1-초메, 13-1, 티디케이코퍼레이션내 미쓰하시에쓰오 일본, 도쿄 103-8272, 후오구, 니혼바시 1-초메, 13-1, 티디케이코퍼레이션내	
(74) 대리인	왕미남, 박형문	

특사원구 : 없음

(54) 유기전계발광소자

요약

본 발명의 유기전계발광소자는, 유기재료와 무기재료가 갖는 장점을 함께 갖고, 장수명이며, 효율이 개선되며, 동작전압이 낮고, 실용화가치가 큰 유기전계발광소자를 제공하는 것을 목적으로 하고, 이를 달성하기 위해, 기판(1) 상에 홀주입전극(2)과 전자주입전극(3)을 가지며, 이들의 전극사이에 적어도 발광기능에 관여하는 유기층(5)을 갖는 유기전계발광소자로서, 상기 전자주입전극(3)과 유기층(5)의 사이에는 조성분으로서 전자전하를 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기발광성 전자주입층(4)을 갖는 구성으로 하였다.

도면

도 1

발명

기술분야

본 발명은 유기전계발광소자(이하 "유기전계발광소자"라고 한다)에 관한 것으로, 구체적으로는 유기화합물의 박막에 전계를 인가하여 광을 방출하는 소자에 이용되는 무기/유기 접합구조에 관한 것이다.

발명내용

일반적으로 유기전계발광소자는, 유기기판 상에 110nm의 두께전극을 형성하고, 그 위에 유기마지막의 흡수층을, 전자도전층을 나타내며, 또한 강한 광을 나타내는 예를 들어 SiO₂를 원 유기발광층을 적층하고, 게다가 MgAg 층과 발광수가 작은 전극을 형성한 구조의 기본소자라고 있다.

지금까지 보고된 소자구조로서는, 홀주입전극 및 전자주입전극의 사이에 1층 또는 복수층의 유기화합물이 끼워진 구조로 되어 있으며, 유기화합물로서는, 2층구조 혹은 3층구조가 있다.

2층구조의 예로서는, 홀주입전극과 전자주입전극의 사이에 흡수층과 발광층이 형성된 구조, 또는 홀주입전극과 전자주입전극의 사이에 발광층과 전자수송층이 형성된 구조가 있다. 3층구조의 예로서는, 홀주입전극과 전자주입전극의 사이에 흡수층과 발광층과 전자수송층이 형성된 구조가 있다. 또한 단지 모든 방법을 갖는 한 단층구조도 고분자와 혼합계를 보고되고 있다.

[첨부그림 2]

특 2001-0023642

도 3 및 도 4에 유기토소자의 대표적인 구조를 나타낸다.

도 3에서는 기판(11) 상에 마련된 홀주입전극(12)과 전자주입전극(13)의 사이에 유기화합물의 홀수층(14)과 발광층(15)이 형성되어 있다. 이 경우, 발광층(15)은 전자수송층의 기능도 나타내고 있다.

도 4에서는 기판(11) 상에 마련된 홀주입전극(12)과 전자주입전극(13)의 사이에 유기화합물의 홀수층(14)과 발광층(15)과 전자수송층(16)이 형성되어 있다.

이들 유기토소자에서는, 공통적으로 신뢰성이 문제가 되고 있다. 즉, 유기토소자는, 원리적으로 홀주입전극과 전자주입전극을 가지며, 이들 전극간으로부터 효율적으로 홀·전자를 주입수송하기 위한 유기화합물 필요로 한다. 그러나 이들의 재료는 제조시에 손상을 입기 쉽고, 정크박의 천화장에도 문제가 있다. 또한 유기박막의 열화도 LED, LD에 비하면 현저하게 크다는 문제를 가지고 있다.

또한, 유기재료는 비교적 고가의 것이 많고, 저비용의 유기토소자 응용제품을 제공하기 때문에, 그 일부의 구성막을 저가의 무기재료로 치환하는 것이 장점을 크다.

또한, 지금까지 이상으로 발광수율을 개선하고, 저구동 전압으로 보다 소비전류가 적은 소자의 개발이 요망되고 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해, 유기재료와 무기반도체재료의 각각의 장점을 이용하는 방법이 상각되고 있다. 즉 유기홀수송층을 무기 p형반도체에 집합한 유기/무기 반도체접합이다. 이와 같은 검토는, 일본 특허 제266341호, 공개특 2-199893호공보, 특허공 2-207468호공보, 특허공 6-119973호공보에서 검토되어 있지만, 발광특성과 기본소자의 신뢰성에서 소자 종래의 유기토를 능가하는 특성을 갖는 것이 불가능하였다.

본 발명의 목적은 유기재료와 무기재료가 갖는 장점을 같이 가지며, 수명이 길고 효율이 개선되며 동작전압이 낮은 저비용의 유기토소자를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

이와 같은 목적은, 하기 (1)~(8) 중의 어느 구성에 의해 달성된다.

(1) 기판 상에 홀주입전극과 전자주입전극을 가지며, 이들의 전극 사이에 적어도 발광기능에 관여하는 유기층을 갖는 유기토소자로서,

상기 전자주입전극과 유기층의 사이에는 주성분으로서 전자전하력 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층을 갖는 유기토소자.

(2) 상기 무기결연성 전자주입층은, 안정성분으로서 산화게르마늄(GeO₂) 및/또는 산화실리콘(SiO₂)을 함유하는 상기 (1)의 유기토소자.

(3) 상기 안정성분으로서의 산화게르마늄(GeO₂) 및/또는 산화실리콘(SiO₂)을 상기 주성분에 대하여 8wt% 및/또는 SiO₂ 환산으로 50mol% 이하 함유하는 상기 (1) 또는 (2)의 유기토소자.

(4) 상기 주성분으로서, 산화리튬(Li₂O), 산화나트륨(Na₂O), 산화칼륨(K₂O), 산화루비듐(Rb₂O), 산화세슘(Cs₂O), 산화바륨(BaO), 산화스트론튬(SrO), 산화바륨(BaO), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화하프늄(HfO₂), 산화타타늄(Ta₂O₅) 및 산화토륨(ThO₂) 중의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 상기 (1)~(3)중의 어느 유기토소자.

(5) 기판상에, 적어도 홀주입전극과, 무기결연성 전자주입층과, 발광층과, 홀주입전극이 순차 적층되어 있는 상기 (1)~(4)중의 어느 유기토소자.

(6) 상기 무기결연성 전자주입층은, 유기층측에 산소가 많고, 전자주입전극측에 산소가 적은 구조를 갖는 상기 (1)~(5)중의 어느 유기토소자.

(7) 기판상에, 적어도 홀주입전극과, 유기층과, 무기결연성 전자주입층과, 전자주입전극이 순차 적층되어 있는 상기 (6)의 유기토소자.

(8) 전자주입전극과 유기층의 사이에 주성분으로서 전자전하력 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층을 성막할 때,

산소를 가하지 않고 전체의 막두께의 1/5~4/5를 성막한 후, 0.1~9%정도 첨가하여 나머지부분을 성막하는 유기토소자의 제조방법.

(9) 상기 (6) 또는 (7)의 유기토소자를 얻는 상기 (8)의 유기토소자의 제조방법.

본 발명의 유기토소자는 기판 상에 홀주입전극과 전자주입전극을 가지며, 이들의 전극사이에 적어도 발광기능에 관여하는 유기층을 갖는 유기토소자로서, 상기 전자주입전극과 유기층의 사이에는 주성분으로서 전자전하력 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층을 갖는다.

이와 같이, 전자전하력 3eV 이하의 산화물을 주성분으로 하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층으로 함으로써, 전자주입전극으로부터 발광층측이 되는 유기층으로 효율적으로 전자를 주입하고, 유기층으로부터 전자주입전극으로의 홀의 이동을 억제할 수 있으며, 발광층에서의 홀과 전자의 재결합을 효율적으로 시작 수 있다. 즉, 무기결연성 전자주입층의 전도대에서의 포함수는 약 3.0eV 이하이며, 밴드갭은 5~8eV 정도가 되므로, 전자주입전극으로부터 발광층으로 효율적으로 전자를 주입할 수 있고, 홀의 전자주입전극으로의 이동을 억제할 수 있다. 이 일함수는 상기 발광수 조정성분에 의해 적절

[첨부그림 3]

특 2001-0023642

한 조정하며 이용할 수 있다. 또한, 내열성, 내습성 등, 무기재료가 갖는 장점과, 만장마장과 발광특성 등, 소자설계의 자유도가 크다고 하는 유기재료가 갖는 장점을 아울러 갖는 유기태소자로 할 수 있다.

무기열연성 전자주입층의 조성분은, 전자전위적 3eV 이하, 바람직하게는 0.8~3eV의 산화물이다. 또한, 대기 중에 방치한 경우 흡습성이 적은 재료가 안정하여 바람직하다. 이와 같은 재료로서, 예를 들어 산화리튬(Li₂O), 산화나트륨(Na₂O), 산화칼륨(K₂O), 산화루비듐(Rb₂O), 산화세슘(Cs₂O), 산화칼슘(CaO), 산화스트론튬(SrO), 산화바륨(BaO), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화라프늄(HfO₂), 산화타르븀(Tb₂O₃) 및 산화토륨(ThO₂)을 들 수 있다. 이들의 산화물은 1층 또는 2층 이상을 이용할 수 있다.

안정성보통으로서 대기 중에 방치하여도 흡습성이 대단히 적은 산화물이 바람직하고, 특히 산화실리콘(SiO₂) 및/또는 산화게르마늄(GeO₂)이 바람직하다. 이를 필요에 따라서 조성분의 산화물에 대하여 SiO₂ 및/또는 GeO₂ 관산으로 바람직하게는 50mol% 이하, 특히 0.8~50mol% 함유하는 것이 바람직하다.

상기 각 산화물은 통상 화학양론조성으로 존재하지만, 이로부터 다소 편이되어 있어도 좋다.

무기열연성 전자주입층을 본드면 5eV이상, 특히 6eV이상이 바람직하다. 그 상한으로서는 특히 규제되는 것은 아니지만, 통상 8eV 정도이다. 전자전위차는 2.5~3eV 정도가 바람직하다.

열합수(전자전위차) 및 본드점의 값은 박막구조와 박막을 구성하는 물질로 정해진다. 열합수는 광전자방사율 흡수한 X선광전자분광법(XPS) 등에 의해 본드점의 값은 분광법 등에 의해 측정할 수 있다.

무기열연성 전자주입층의 형태로서는, 비정질박막 또는 다결정의 적층박막이다.

무기열연성 전자주입층의 두께는 특별히 제한은 없지만 0.2~10nm, 특히 1~10nm 정도가 바람직하다.

상기 무기열연성 전자주입층의 제조방법으로는 스퍼터법, 증착법 등의 각종 물리적 또는 화학적인 박막 형성방법 등을 생각할 수 있지만, 스퍼터법이 바람직하다.

무기열연성 전자주입층을 스퍼터법으로 형성하는 경우, 스퍼터시의 스퍼터가스의 압력은 0.1~1Pa의 범위가 바람직하다. 스퍼터가스는 통상의 스퍼터장치에 사용되는 휘발성가스, 예를 들어 Ar, Ne, Xe, Kr 등을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서 N₂를 이용하여도 좋다. 스퍼터시의 분위기로서는 상기 스퍼터가스 외에도 0.1~99% 정도 혼합하여도 좋다. 타겟으로서도 상기 산화물을 이용하고, 1원 또는 다원스퍼터로 하면 좋다.

또한, 무기전자주입층을 적층할 때, 유기층 등이 예상(nothing)되어, 손상을 입을 염려가 있는 경우, 무기 전자주입층을 2층으로 나누어 적층하면 된다. 즉, 최초로 산소를 가하지 않고 얇게 적층하고, 게다가 산소를 가하여 두께가 적층한다. 이 경우, 산소를 가하지 않을 때의 막두께는 전체의 1/5~4/5 정도로 한다. 이 때, 산소를 가하지 않고 성장한 산소결핍층은 통상의 산소함유량의 60~90% 정도가 바람직하다. 또한, 산소를 가하여 성장한 산화물은 통상의 산화물로서의 화학양론조성으로 존재하지만, 이로부터 다소 편이되어 있어도 좋다. 따라서, 산소결핍층과 산화층의 산소함유량의 차이를 바람직하게는 10% 이상, 특히 20% 이상이다. 또한 상기 범위에서 산소량이 연속적으로 변화하고 있어도 좋다.

스퍼터법으로서는 RF전원을 이용한 고주파스퍼터법과 DC스퍼터법, 등을 사용할 수 있지만, 특히 RF스퍼터가 바람직하다. 스퍼터장치의 전력으로서도 바람직하게는 RF스퍼터로 0.1~10W/cm²의 범위가 바람직하며, 성장속도는 0.5~10nm/min, 특히 1~5nm/min의 범위가 바람직하다.

성장시의 기판온도는 실온(25℃)~150℃ 정도이다.

전자주입전극재료는 낮은 열합수의 물질이 바람직하며, 예를 들어 K, Li, Na, Mg, La, Ca, Sr, Ba, Al, Ag, In, Sn, Zn, Zr 등의 금속원소나, 또는 안정성을 향상시키기 위하여 그들을 포함하는 2성분, 3성분의 합금계를 이용하는 것이 바람직하다. 합금계로서는 예를 들어 Ag-Mg(Ag : 0.1~50at%), Al-Li(Li : 0.01~12at%), In-Mg(Mg : 50~80at%), Al-Ca(Ca : 0.01~20at%) 등을 들 수 있다. 전자주입전극층에는 이들의 재료로 된 박막, 그들의 2종류 이상의 다층박막이 이용된다.

전자주입전극박막의 두께는 전자주입을 충분히 할 수 있는 일정 이상의 두께로 하면 좋고, 0.1nm 이상, 바람직하게는 0.5nm 이상, 특히 1nm 이상으로 하면 좋다. 또한, 그 상한치에는 보호전극(보호전극)을 더 마련하여도 좋다.

보호전극의 두께는 전자주입효율을 확보하고, 수분과 산소 혹은 유기용매의 전입을 방지하기 위해 일정 이상의 두께로 하면 좋고, 바람직하게는 50nm 이상, 더 바람직하게는 100nm 이상, 특히 100~500nm의 범위가 바람직하다. 보호전극층이 너무 얇으면, 그 효과가 없어지지 않고, 또한 보호전극층의 단차피복성이 낮아져 버린다. 단차전극과의 접촉이 충분하지는 않게 된다. 한편, 보호전극층이 너무 두꺼우면, 보호전극층의 용적이 커지게 되기 때문에, 다크스팟의 성장속도가 빨라져 버린다.

보호전극을 조합시키는 전자주입전극의 재질에 따라서 최적의 재질을 선택하여 이용하면 된다. 예를 들어, 전자주입효율을 확보하는 것을 중시하는 것이라면 Al 등의 저저항의 금속을 이용하면 되고, 분지성을 중시하는 경우에는 TiN 등의 금속화합물을 이용하여도 된다.

전자주입전극과 보호전극을 합친 전체의 두께는 특별히 제한은 없지만, 통상 50~500nm 정도로 하면 된다.

열주입전극재료는 열주입층으로 금속 효율적으로 주입할 수 있는 것이 바람직하며, 열합수 4.5~5.5eV의 물질이 바람직하다. 구체적으로는, 주석도프산화인듐(ITO), 아연도프 산화인듐(IZO), 산화인듐(In₂O₃), 산화주석(SnO₂) 및 산화아연(ZnO) 등의 어느 것을 주성분으로 한 것이 바람직하다. 이들의 산화물은 그 화학양론 조성으로부터 다소 편이되어 있어도 좋다. In₂O₃에 대한 SnO₂의 혼합비는 1~20at%, 보다 바람직하

[첨부그림 4]

특 2001-0023642

계는 5~12wt%이다. 또한 170에서의 In₂O에 대한 ZnO의 혼합비는 통상 12~32wt% 정도이다.

유기인전극은 양합수를 조정하기 위해 산화실리콘(SiO₂)을 함유하고 있어도 좋다. 산화실리콘(SiO₂)의 함유량은 170에 대한 SiO₂의 몰비로서 0.5~10% 정도가 바람직하다. SiO₂를 함유함으로써 170의 양합수가 증가한다.

빛을 투과하는 층의 전극은 양광파장대역, 즉 400~700nm, 특히 각 양광파장에 대한 광투과율이 80%이상, 특히 90%이상인 것이 바람직하다. 투과율이 낮아지면 발광층으로부터의 방광자재가 감소되며, 발광소자로서 필요한 휘도를 얻기 어렵게 된다.

전극의 두께는 50~500nm, 특히 50~300nm의 범위가 바람직하다. 또한 그 상한은 특별히 제한은 없지만, 너무 두꺼우면 투과율의 저하와 막리 등의 결려가 생긴다. 두께가 너무 얇으면, 충분한 효과가 얻어지지 않으며, 제조시의 막장도 등의 점에서 문제가 있다.

본 발명의 유기인소자는 예를 들어 도 1에 도시하는 바와 같이, 기판(1)/전자주입전극(2)/무기발광성 전자주입층(4)/발광층(5)/공주입전극(3)과, 통상의 적층구조(기판층에 공주입전극이 있다)과는 반대로 적층된 구성으로 하여 된다. 목적층으로 하여, 무기전자주입층 성막시의 매질에 의한 유기층으로의 증착이 방지될 수 있다. 또한, 예를 들어 도 2에 도시하는 바와 같이, 기판(1)/공주입전극(3)/발광층(5)/무기발광성 전자주입층(4)/전자주입전극(2)이 순차적층된 구성으로 해도 된다. 이 경우, 무기전자주입층은 상기 2종구조로 하여 된다. 이들의 예를 들어 디스플레이의 사양과 제작프로세스 등에 따라서 적층·선택하여 사용된다. 도 1, 도 2에서, 공주입전극(3)과 전자주입전극(2)의 사이에는, 구동전원(6)이 접속되어 있다. 또한 상기 발광층(5)은 광의 발광층을 나타내고, 공주입수층, 광의 발광층, 공주입수층 등을 포함한다.

또한, 상기 발광의 소자는 전극층/무기발광성(무기발광성 전자주입층) 및 발광층/전극층/무기발광성, 전극층/전극층/무기발광성 및 전극층/전극층/전극층으로 단단으로 결합해도 좋다. 이와 같은 소자구조에 의해, 발광색의 색조조절과 다색화를 할 수 있다.

발광층은 적어도 발광기능에 관여하는 1종류, 또는 2종류 이상의 유기화합물·박막의 적층막으로 이루어진다.

발광층은 온(정공) 및 전자의 주입기능, 그들의 수송기능, 온과 전자의 재결합에 의해 여기자를 생성시키는 기능을 갖는다. 발광층에는 비교적 전자적으로 중립적인 화합물을 이용함으로써 전자와 홀을 생성하고 결합적으로 주입·수송할 수 있다.

발광층은 필요에 따라서 광의 발광층의 외에도 공주입수층, 전자수송층을 가지고 있어도 좋다.

공주입수층은, 공주입전극으로부터의 온의 주입을 용이하게 하는 기능, 홀을 안정하게 수송하는 기능 및 전자를 막을 수 있는 기능을 갖는 것이며, 필요에 따라서 마련되는 전자수송층은, 무기전자주입층으로부터의 전자의 주입을 용이하게 하는 기능, 전자를 안정하게 수송하는 기능 및 온을 막을 수 있는 기능을 갖는 것이다. 이들의 층은, 발광층에 주입되는 온과 전자를 증대, 감속시키고, 재결합영역을 최적화시키며, 발광효율을 개선한다.

발광층의 두께, 공주입수층의 두께 및 전자수송층의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니고, 형성방법에 따라서도 다르지만 통상 5~500nm 정도, 특히 10~300nm로 하는 것이 바람직하다.

공주입수층의 두께 및 전자수송층의 두께는 재결합·발광영역의 설계에 따르지만, 발광층의 두께와 동일정도 또는 1/10~10배정도도 하는 좋다. 온의 주입층과 수송층을 나누는 경우, 주입층은 1nm 이상, 수송층은 1nm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 내의 주입층, 수송층의 두께의 양함은 통상 주입층에서 500nm 정도, 수송층에서 500nm 정도이다. 이와 같은 막두께의 대해서는 주입수송층을 2층 마련할 때도 동일하다.

유기인소자인 발광층에는 발광기능을 갖는 화합물인 발광성화합물을 함유시킨다. 이와 같은 발광성화합물로서는 예를 들어 특개소 63-264692호 공보에 개시되어 있는 화합물(예를 들어 키니리딘, 부피렌, 스티릴계 색소 등의 화합물에서 선택되는 적어도 1종을 볼 수 있다. 또한, 트리스(8-키놀리노레이프)알루미늄, 등의 8-키놀리놀 또는 그 유도체를 배위자로 하는 금속착체색소 등의 키롤린유도체, 테트라페닐부타디엔, 안트라센, 페릴렌, 코로렌, 12-페닐페닐렌유도체 등을 볼 수 있다. 또한 특개소 6-12600호 공보(특권명 6-110569호)에 기재된 페닐안트라센유도체, 특개소 8-12669호 공보(특권명 6-114456호)에 기재된 테트라아릴 에테르유도체 등을 이용할 수 있다.

또한, 그 자체로 발광이 가능한 호스트물질과 조합하여 사용하는 것이 바람직하며, 도판트로서의 사용이 바람직하다. 이와 같은 경우의 발광층에서의, 화합물의 함유량은 0.01~10wt%, 보다 바람직하게는 0.1~5wt%의 것이 바람직하다. 호스트물질과 조합시켜 사용함으로써, 호스트물질의 양광파장 특성을 변화시킬 수 있으며, 장파장으로 이행한 발광이 가능하게 될과 함께 소자의 발광효율과 안정성이 향상한다.

호스트물질로서는 키롤리노레이프화합물이 바람직하며, 8-키놀리놀 또는 그 유도체를 배위자로 하는 알루미늄착체가 보다 바람직하다. 이와 같은 알루미늄착체로서는, 특개소 63-264692호, 특개소 3-255180호, 특개소 5-70733호, 특개소 5-258859호, 특개소 6-215874호 등에 개시되어 있는 것을 볼 수 있다.

구체적으로는, 먼저 트리스(8-키놀리노레이프)알루미늄, 비스(8-키놀리노레이프)마그네슘, 비스(벤조(11)-8-키놀리노레이프)아연, 비스(2-메틸-8-키놀리노레이프)알루미늄옥사이드, 트리스(8-키놀리노레이프)인듐, 트리스(5-메틸-8-키놀리노레이프)알루미늄, 8-키놀리노레이프티올, 트리스(5-플루오-8-키놀리노레이프)알루미늄, 비스(5-플루오-8-키놀리노레이프)알루미늄, 5,7-디플루오-8-키놀리노레이프알루미늄, 트리스(5,7-디플루오-8-키놀리노레이프)알루미늄, 올린(아연(11)-비스(8-히드록시-8-키놀리놀)에탄) 등이 있다.

또한, 8-키놀리놀 또는 그 유도체의 외에 다른 배위자를 갖는 알루미늄착체라도 좋고, 이와 같은 것으로서는, 비스(2-메틸-8-키놀리노레이프)(페닐레이프)알루미늄(11),

[첨부그림 5]

특 2001-0023642

비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(오르토-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(메타-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(파라-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(오르토-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(메타-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(파라-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2,3-디메틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2,6-디메틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(3,4-디메틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2,6-디페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2,3,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(1-나프톨레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)(2-나프톨레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)(오르토-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)(파라-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)(메타-페닐페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-4-메틸-8-키놀리노레이트)(파라-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-4-메틸-8-키놀리노레이트)(오르토-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-5-시아노-8-키놀리노레이트)(오르토-크레졸레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-6-트리플루오로메틸-8-키놀리노레이트)(2-나프톨레이트) 등이 있다.

이외에, 비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111), 비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(2,4-디메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111), 비스(4-메틸-2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(4-메틸-2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-4-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(2-메틸-4-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111), 비스(5-시아노-2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(5-시아노-2-메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111), 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111)- μ -옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-키놀리노레이트)알루미늄(111) 등이어도 좋다.

그 외의 호스트물질로서는, 특개평 8-12600호공보(특원형 6-11-569호)에 기재된 페닐안트라센유도체와 특개평 8-12669호공보(특원형 6-11-4456호)에 기재된 테트라아릴에테르유도체 등도 바람직하다.

발광층은 전자수송층을 겸한 것이라도 좋고, 이와 같은 경우를 폴리스(8-키놀리노레이트)알루미늄 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 현광성질을 증착하면 된다.

또한, 발광층은 필요에 따라서 적어도 1종의 홀주입수송성 화합물과 적어도 1종의 전자주입수송성 화합물과의 혼합층으로 하는 것이 바람직하고, 또한 이 혼합층 중에 도판트를 함유시키는 것이 바람직하다. 이 와 같은 혼합층에서의 혼합물의 함유량은 0.1~20wt%, 더 좋기로는 1~15wt% 하는 것이 바람직하다.

혼합층에서는 캐리어의 홉핑전도패스(hopping conduction path)가 생기기 때문에, 각 캐리어는 극성적으로 유리한 홉핑 층을 이동하고, 극의 극성의 캐리어주입은 생기기 어렵게 되기 때문에, 유기화합물이 스핀을 받기 어렵게 되며, 소자수명이 짧아진다는 이점이 있다. 또한, 전술한 도판트를 이와 같은 혼합층에 함유시킴으로써, 혼합층 자체가 갖는 발광파장특성을 변화시킬 수 있으며, 발광파장을 장파장으로 이행시킬 수 있음과 함께 발광강도를 높이고 소자의 안정성을 향상시킬 수도 있다.

혼합층에 이용되는 홀주입수송성 화합물 및 전자주입수송성 화합물은 각각 홀주입수송성 화합물 및 전자주입수송성 화합물 중에서 선택하면 된다. 그 중에서도 홀주입수송성 화합물로서는, 강한 발광을 갖는 아민유도체, 예를 들어 수송성화합물인 트리페닐디아민유도체, 또한 스티릴아민유도체, 발광촉매화합물을 갖는 아민유도체를 이용하는 것이 바람직하다.

전자주입수송성의 화합물로서는 카롤렌유도체, 게다가 8-키놀리놀 내지 그 유도체를 배위자로 하는 금속 착체, 특히 폴리스(8-키놀리노레이트)알루미늄(Alq_3)을 이용하는 것이 바람직하다. 또한 상기 페닐안트라센유도체, 테트라아릴에테르유도체를 이용하는 것도 바람직하다.

홀주입수송층용의 화합물로서는 강한 발광을 갖는 아민유도체, 예를 들어 상기 홀수송성 화합물인 트리페닐디아민유도체, 게다가 스티릴아민유도체, 발광촉매화합물을 갖는 아민유도체를 이용하는 것이 바람직하다.

이 경우의 혼합물은 각각의 캐리어이동도와 캐리어농도에 따르지만, 일반적으로는 홀주입수송성 화합물/전자주입수송성화합물 간의 혼합비의 중량비가 1/99~99/1, 보다 바람직하게는 10/90~90/10, 특히 바람직하게는 20/80~80/20 정도가 되도록 하는 것이 바람직하다.

또한, 혼합층의 두께는 보다층 1층에 상당하는 두께이상으로, 유기화합물층의 막두께 미만을 하는 것이 바람직하다. 구체적으로 1~65nm로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~60nm, 특히 5~50nm로 하는 것이 바람직하다.

또한, 혼합층의 형성방법으로서도 다른 종속원으로부터 증발시키는 공중착이 바람직하지만, 증기압(증발 온도)이 동일정도 혹은 매우 가까운 경우에는, 미리 동일종속도 내에서 혼합시켜놓고 공중착 수도 있다. 혼합층을 화합물끼리가 균일하게 혼합되어 있는 편이 바람직하지만, 경우에 따라서는 화합물이 섞일 상으로 존재하는 것이라도 좋다. 발광층은 일반적으로는 유기형광물질용 종속화합물 또는 수지바인더 중에 분산시켜 코팅함으로써 발광층을 소정의 두께로 형성한다.

또한, 홀주입수송성 화합물은 예를 들어 특개평 63-29885호공보, 특개평 2-191634호공보, 특개평 3-792

10-5

10-5

[첨부그림 6]

특2001-0023642

특개평 5-234681호공보, 특개평 5-239455호공보, 특개평 5-299174호공보, 특개평 7-126225호공보, 특개평 7-126226호공보, 특개평 8-100172호공보, EP0650955A1 등에 기재되어 있는 각종 유기화합물을 이용할 수 있다. 예를 들어 테트라하이드로벤조피리딘(테트라하이드로피리딘의 내지 테트라하이드로피리딘 : TPD), 발광층 3층미인, 히드라록시도제, 카바록시도제, 트리아록시도제, 이미다록시도제, 이미노기름 갖는 석사디아록시도제, 폴리도록시도제, 이들의 화합물은 1층만을 이용하여도 2층 이상을 병용하여도 좋다. 2층 이상을 병용할 때는 층도의 순으로 하여 적층하거나 혼합하여도 된다.

필요에 따라서 마련되는 전자수송층에는 폴리(8-퀴놀리노리드)알루미늄(Alq3) 등의 8-퀴놀리노리드 또는 그 유도체를 배위자로 하는 유기금속착색 등의 카바록시도제, 옥사디아록시도제, 비발렌도제, 피리딘유도체, 피리딘유도체, 카바록시도제, 디하이드로퀴놀리노리드, 니트로치환퀴놀리노리드 등을 이용할 수 있다. 전자수송층을 형성할 때 리간드도 중요하고, 이와 같은 경우는 폴리(8-퀴놀리노리드)알루미늄 등 중성인 것이 바람직하다. 전자수송층의 형성은 발광층과 마찬가지로 용액 용에 의하여도 된다. 이 유기금속재료의 전자수송층은 통상 필요하지는 않지만 소자의 구성 그 외의 조건에 따라서 마련하여도 된다.

전자수송층, 발광층 및 유기재료의 전자수송층의 형성은 균질한 박막이 형성될 수 있기 때문에 진공 증착법을 이용하는 것이 바람직하다. 진공증착법을 이용한 경우, 비정형상화 또는 결정형상이 0.2 μ m 이하의 균질한 박막이 얻어진다. 결정형상이 0.2 μ m 초과하면, 불균일한 박막이 되어 소자의 구동전압을 높게 하지 않으면 안되고 또의 주입효율도 현저하게 저하된다.

진공증착의 조건을 특별히 한정되지 않지만, 10⁻⁴ Pa 이하의 진공도로 하고, 증착속도는 0.01~1nm/sec 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한 진공 용에서 연속적으로 각 층을 형성하는 것이 바람직하다. 진공 용에서 연속적으로 형성하면, 각 층의 계면에 불순물이 침투하는 것을 막기 때문에 고출력이 얻어진다. 또한, 소자의 구동전압을 낮게 하거나 다크스팟의 발생, 성장을 억제할 수 있다.

이들 각 층의 형성에 진공증착법을 이용하는 경우에, 1층에 복수의 화합물을 함유시키는 경우, 혼합물을 넣은 각 보트를 개별적으로 온도제어하여 증착하는 것이 바람직하다.

또한, 소자의 유기층과 전극의 산화층 막기 위하여 소자 위를 봉지판 등으로 봉지하는 것이 바람직하다. 봉지판은 습기의 침투를 막기 위하여 적층수지층을 이용하여 봉지판을 적층하여 밀봉한다. 봉지판은 Ar, He, N₂ 등의 불활성가스 등이 바람직하다. 또한 봉지판의 수분함유량은 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이하, 특히 1ppm 이하인 것이 바람직하다. 이 수분함유량에 하한치는 특별히 없지만 통상 0.1ppm 정도이다.

봉지판의 재료로서는, 바람직하게는 평판상태로서 유리나 석영, 수지 등의 투명 내지 반투명재료로 될 수 있지만 특별히 유리가 바람직하다. 이와 같은 유리재료는, 비물면에서 알칼리유리가 바람직하다. 이 외에 소다회유리, 납알루미늄유리, 규산유리, 알루미노규산유리, 실리카글라스 등의 유리조성인 것도 바람직하다. 특히 소다유리계 표면처리없는 유리재를 저가로 사용할 수 있어 바람직하다. 봉지판으로서의 유리판 이외에도 금속판, 플라스틱판 등을 이용할 수도 있다.

봉지판은 스페이서를 이용하여 높이조절하고 소량의 높이로 유지하여도 좋다. 스페이서의 재료로서는, 수지비드, 실리카비드, 유리비드, 유리파이버 등을 들 수 있으며, 특히 유리비드 등이 바람직하다. 스페이서는 통상 일일이 설치하는 일상이지만, 그 형상을 특별히 한정되는 것은 아니고 스페이서로서의 기능에 지장이 없는 것이면 여러 형상이라도 좋다. 그 크기로서는 원형상의 직경이 1~20 μ m, 보다 바람직하게는 1~10 μ m, 특히 2~8 μ m가 바람직하다. 이와 같은 직경의 것은 입자크기 100 μ m 이하 정도의 것이 바람직하며, 그 하한은 특별히 제한되는 것은 아니지만 통상 직경과 동일정도 이상이다.

또한, 봉지판에 요부를 형성한 경우에는 스페이서는 사용해도, 사용하지 않아도 된다. 사용하는 경우의 바람직한 크기로서는 상기 범위가 좋지만 특히 2~8 μ m의 범위가 바람직하다.

스페이서는 미리 봉지용접제에 묻혀 놓여져 있거나, 접착시에 묻혀도 된다. 봉지용접제 묻힌 스페이서의 함유량은 바람직하게는 0.01~30wt%, 보다 바람직하게는 0.1~5wt%이다.

접착제로서는 안정한 접착강도가 유지되며 기밀성이 양호한 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만 캐티온화합물 타입의 자외선경화형 에폭시수지접착제를 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 유기EL구조체 형성하는 기관으로서의 비정질기판 예를 들어 유리, 석영 등, 증착기판 예를 들어 Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP 등을 들 수 있으며, 또한 이들의 증착기판에 증착된 비정질 유기층 혹은 금속비정질층 형성한 기판도 이용할 수 있다. 또한 금속기판으로서 Mo, Al, Pt, Ir, Au, Pd 등을 이용할 수 있고, 바람직하게는 유기기판이 이용된다. 기판은 통상 휘발성이 되기 때문에 상기 전극과 동일한 광투과성을 갖는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 소자를 평면상에 다수 나란히 놓아도 좋다. 평면 상에 놓이면 각각의 소자의 광광도를 바꾸어 칼라를 디스플레이할 수 있다.

기판에 석출막과 광광도를 조절하는 색변환막, 혹은 유전체반사막을 이용하여 빛광도를 컨트롤하여도 좋다.

색변환막에는 액정디스플레이 등에서 이용되고 있는 칼라필터를 이용하면 좋지만, 유기EL소자가 방광하는 광에 맞추어서 칼라필터의 투과를 조절하고, 휘도효과·색순도를 최적화하면 좋다.

또한, EL소자재료와 형광변환층이 광을 흡수하는 단파장의 외광을 컷오프할 수 있는 칼라필터를 이용하면 소자의 내광성·표시의 콘트라스트도 향상한다.

또한, 유전체다층막과 같은 광학박막을 이용하여 칼라필터의 대신으로 하여도 좋다.

형광변환필터막은 EL발광의 광을 흡수하고 형광변환막 중의 형광체로부터 광을 방출시킴으로써 방광색의 색변환을 하는 것이지만, 조성으로서의 바인더, 합광재료, 광흡수재료의 3개로 형성된다.

[첨부그림 7]

특2001-0023642

현장재료는 기본적으로는 현장양자수율이 높은 것을 이용하면 되고, 요원관파장역에 흡수가 강한 것이 바람직하다. 실제로는 레이저티스 등이 적합하다. 플루오린계화합물·페닐렌계화합물·시아노계화합물·프탈로시아닌계화합물(서브프탈로시아닌형도 포함한다)·나프탈로이미드계화합물·옥입판탄화수소계화합물·옥입탄소전계화합물·스틸렌계화합물·쿠마린계화합물 등을 이용하면 된다.

바인더는 기본적으로 현장용 소광하지 않는 재료를 선택하면 되고, 포토리소그래피·인쇄 등으로 미세한 패턴이 가능한 것이 바람직하다. 또한, 기판 상에 온주입전극과 접하는 상태에서 형성되는 경우, 온주입전극(ITO, IZO)의 성막시에 손상을 받지 않는 재료가 바람직하다.

광증수재료는 현장재료의 광증수가 충분하지 않은 경우에 이용하지만, 필요가 없는 경우는 이용하지 않아도 된다. 또한 광증수재료는 현장재료의 열화를 소광하지 않도록 재료를 선택하면 된다.

본 발명의 유기EL소자는 통상 직류구동형, 펄스구동형의 EL소자로서 이용되지만, 교류구동으로 할 수도 있다. 인가전압은 통상 2~30V 정도이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기EL소자의 구성예를 나타낸 개략단면도.

도 2는 본 발명의 유기EL소자의 다른 구성예를 나타낸 개략단면도.

도 3은 흡수층을 갖는 2층구조의 유기EL소자의 단면도.

도 4는 흡수층과 전자수송층을 갖는 3층구조의 유기EL소자의 단면도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|---------|--------------|
| 1 기판 | 2 전자주입전극 |
| 3 온주입전극 | 4 무기발광성전자주입층 |
| 5 발광층 | |

실시예

이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 나타내고 본 발명의 더욱 상세히 설명한다.

〈실시예 1〉

유리기판으로서 코닝사제품 상품형 7059기판용 증착세제를 이용하여 스크러브세정하였다.

이 기판 상을 진공증착장치의 기판홀더에 고정하여 조 내압 1×10^{-4} Pa 이하까지 감압하였다. 미에서, 감압을 유지한 채로 시온 20nm의 두께로 증착하고, 계속하여 Li_2O 를 5nm의 두께로 증착하여 보조전극 및 전극 주입전극으로 하였다.

또한, 감압을 유지한 채로 스퍼터장치로 증기고, 타겟에 산화칼륨(K_2O : 전자전위역 2.0eV)에 대하여 산화실리콘(SiO_2)을 5mol% 혼합한 것을 이용하여 무기전자주입층을 1nm의 막두께로 증착하였다. 이 때의 성막조건으로서 기판온도 25℃, 스퍼터가스 Ar 에 O_2 를 1:10이 되도록 혼합하고, 성막을 1nm/min, 동작압력 0.5Pa, 투입전력 5W/cm²로 하였다.

감압을 유지한 채로 N,N,N',N'-테트라키스(m-비페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)과, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3)과, 루브렌을 전체의 증착속도 0.2nm/sec로서 40nm의 두께로 증착하여 발광층으로 하였다. TPD: Alq_3 = 1:1(중량비), 이 혼합물에 대하여 루브렌을 0.5mol% 도핑하였다.

미에서, 증착법에 의해 TPD를 증착속도 0.1nm/sec로 20nm의 두께로 증착하여 흡수층을 형성하고, 플리타오션을 증착속도 0.1nm/sec에서 10nm의 두께로 증착하여 온주입층을 형성하였다.

또한, ITO산화물타겟을 이용하여 DC타그네트론스퍼터링법에 의해 막두께 200nm의 ITO온주입전극층을 형성하였다.

최후에 유리봉지하여 유기EL소자(역적층: 逆積層)를 얻었다.

상기에서, 무기온주입층을 성막하는 대신에 증착법에 의해 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3)을 증착속도 0.2nm/sec로서 30nm의 두께로 증착하고, 전자주입수송층으로 한 유기EL소자를 제작하여 비교샘플로 하였다.

$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 혼합막을 현장X선분석에 의해 조성분석한 결과, K_2O 에 대한 SiO_2 의 mol비가 4.9%이었다.

얻어진 유기EL소자에 공기 중에서 전계를 인가한 바, 다이오드특성을 나타내고, ITO층을 펄스, SiO_2 층을 마이너스로 바이어스한 경우, 전류는 전압의 증가와 함께 증가하고, 발지전압으로부터 관찰하여, 통상의 실내에서 분명한 발광이 관찰되었다. 또한, 반색발광 동작을 시켜도 휘도 저하는 보이지 않았다.

다음으로, 가속시험으로서 100mA/cm²의 밀정전류로 발광휘도, 수명특성을 조사하였다. 종래의 유기재료는 전자주입수송층으로 한 것 이외에 완전히 동일한 비교샘플과 비교하여 10%정도 발광휘도가 향상하였다. 또한, 비교샘플은 200시간에서 휘도가 반감한 것에 반하여 본 발명의 샘플은 200시간에서 80% 이상의 휘도를 유지하였다.

본 실시예에 의해 뛰어난 수명특성이 얻어진 이유로서, 전자주입층을 유기화합물을 대신하여 화학적으로 안정한 무기산화물을 이용함으로써 혼란 차단하고, 또한 발광층으로의 전자의 주입을 효과적으로 장기간

[첨부그림 8]

특 2001-0023642

에 걸쳐 안정하게 행하였기 때문이라고 생각된다.

〈실시예 2〉

실시예 1과 동일한 기판용 스퍼터장치의 기판온도에 고정하고, ITD산화물타겟을 이용하여 00마그네트론스퍼터링법에 의해 막두께 200nm의 ITD층주입전극층을 형성하였다.

ITD가 성막된 기판을 공성세제, 아세톤, 메탄올을 이용하여 초음파세정하고, 표면 메탄올 중에서 끓여 올려서 건조하였다. 이어서 표면을 1M 세정한 후, 진공증착장치의 기판온도에 고정하고 조 내압 1×10^{-4} Pa 이하까지 감압하였다.

이어서, 증착법에 의해 폴리티오펜을 증착속도 0.1nm/sec 로 10nm의 두께로 증착하여 공주입층을 형성하고, TPQ를 증착속도 0.1nm/sec 로 20nm의 두께로 증착하여 공수송층을 형성하였다.

감압을 유지한 채로 N,N,N',N'-테트라키스(p-비페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)과, 트리스(8-퀴놀리노리트)알루미늄(AIQ3)과, 루브렌을 전체의 증착속도 0.2nm/sec 로 하여 40nm의 두께로 증착하고 발광층으로 하였다. TPD : AIQ3 = 1 : 1(중량비), 이 혼합물에 대하여 루브렌을 0.5mol% 도포하였다.

또한, 감압을 유지한 채로 스퍼터장치에 첨가하고, 타겟에 산화칼륨(K₂O : 전자전도력 2.0)에 대하여 산화실리콘(SiO₂)을 5mol% 혼합한 것을 이용하여 무기절연성전자주입층을 1nm의 막두께로 성막하였다. 성막조건으로서 기판온도 25°C, 성막속 1nm/min , 동작압력 0.5Pa, 투입전력 5W/cm^2 로 하였다. 이 때, 처음에 스퍼터가스를 Ar : 100SCC로 공급하면서 무기절연성 전자주입층을 0.5nm의 막두께로 성막하고, 계속하여 Ar/O₂ : 1/1로 하여 100SCC로 공급하면서 무기절연성 전자주입층을 0.5nm의 막두께로 성막하였다.

또한 감압을 유지한 채로 Li₂O를 5nm의 두께로 증착하고, 계속하여 Si를 20nm의 두께로 증착하여 전자주입전극 및 보조전극으로 하였다.

최후로 유리봉지하여 유기표소자(정적층 : 正極層)를 얻었다.

K₂O/SiO₂ 혼합박막을 형광X선분석에 의해 조성분석한 결과, 하층(0.5nm 성막)의 산소함유량이 통상의 70% 정도였다.

공주입전극, 전자주입전극 간에 전압을 인가하고, 실시예 1과 동일하게 하여 구동한 바, 기판측에서 확인하여 실시예 1과 거의 동일한 발광을 확인할 수 있었다.

〈실시예 3〉

유리기판으로서 코닝사제품 상품명 7059기판을 증성세제를 이용하여 스크러브세정하였다.

이 기판 상층 진공증착장치의 기판온도에 고정하여 조 내압 1×10^{-4} Pa 이하까지 감압하였다. 이어서, 감압을 유지한 채로 Si를 20nm의 두께로 증착하고, 계속하여 Li₂O를 5nm의 두께로 증착하여 보조전극 및 전자주입전극으로 하였다.

또한, 감압을 유지한 채로 스퍼터장치로 첨가하고, 타겟에 산화루비듐(Rb₂O)에 대하여 산화게르마늄(GeO₂)을 5mol% 혼합한 것을 이용하여 무기전자주입층을 1nm의 막두께로 성막하였다. 이 때의 성막조건으로서, 기판온도 25°C, 스퍼터가스 Ar에 O₂를 1 : 10이 되도록 혼합하고, 성막속 1nm/min , 동작압력 0.5Pa, 투입전력 5W/cm^2 로 하였다.

감압을 유지한 채로 N,N,N',N'-테트라키스(p-비페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)과, 트리스(8-퀴놀리노리트)알루미늄(AIQ3)과, 루브렌을 전체의 증착속도 0.2nm/sec 로 하여 40nm의 두께로 증착하여 발광층으로 하였다. TPD : AIQ3 = 1 : 1(중량비), 이 혼합물에 대하여 루브렌을 0.5mol% 도포하였다.

이어서, 증착법에 의해 TPQ를 증착속도 0.1nm/sec 로 20nm의 두께로 증착하여 공수송층을 형성하고, 폴리티오펜을 증착속도 0.1nm/sec 로 10nm의 두께로 증착하여 공주입층을 형성하였다.

또한, ITD산화물타겟을 이용하여 00마그네트론스퍼터링법에 의해 막두께 200nm의 ITD층주입전극층을 형성하였다.

최후로 유리봉지하여 유기표소자(적적층)를 얻었다.

상기에서, 유기공주입층을 성막하는 대신에 증착법에 의해 트리스(8-퀴놀리노리트)알루미늄(AIQ3)을 증착속도 0.2nm/sec 로 30nm의 두께로 증착하고, 전자주입수송층으로 한 유기표소자를 제작하여 비교샘플로 하였다.

Rb₂O/GeO₂ 혼합박막을 형광X선분석에 의해 조성분석한 결과, Rb₂O에 대한 GeO₂의 몰비가 2.9%였다.

얻어진 유기표소자에 공기 중에서 전계를 인가한 바, 다이오드특성을 나타내고, ITD층, 폴리-Si, SiLi층을 마이너스로 바이어스한 경우, 전류는 전압의 증가와 함께 증가하고, 발광관측으로부터 관찰하여 통상의 실재에서 본래한 발광이 관찰되었다. 또한, 반복발광을 시켜도 휘도의 저하는 보이지 않았다.

다음으로, 가속시험으로서 100mA/cm^2 의 밀접전류로 발광휘도, 수명특성을 조사하였다. 종래의 유기재료들, 전자주입수송층으로 한 것 이외에 완전히 동일한 비교샘플과 비교하여 10%정도 발광휘도가 향상하였다. 또한, 비교샘플은 200시간에서 휘도가 발광한 것에 반하여 본 발명의 샘플은 200시간에서 60% 이상의 휘도를 유지하였다.

[첨부그림 9]

특 2001-0023842

본 실시예에 의해 뛰어난 수명특성이 얻어진 이유로서, 실시예 1과 마찬가지로 전자주입층을 유기화합물에 대신하여 화학적으로 안정한 무기산화물을 이용함으로써 혼란 차등하고, 또한 알칼리성으로의 전자의 주입을 효과적으로 장기간에 걸쳐 안정하게 행하였기 때문이라고 생각된다.

〈실시예 4〉

실시예 1에서, 무기전자주입층의 조성분율, 산화칼륨(K_2O)의 대신에 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화세슘(Cs_2O), 산화칼슘(CaO), 산화스트론튬(SrO), 산화바륨(BaO), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화하프늄(HfO_2), 산화테르븀(Tb_2O_3) 및 산화토륨(ThO_2) 중의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것으로 한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기탄소자를 얻은 바, 실시예 1과 거의 동일한 결과가 얻어졌다.

상업적용가능성

이상과 같이 본 발명에 따르면, 유기재료와 무기재료가 갖는 장점을 함께 가지며, 수명이 길고 효율이 개선되며 동작전압이 낮은 유기탄소자를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 기관 상에 음주입전극과 전자주입전극을 가지며, 이들의 전극사이에 적어도 발광기능에 관여하는 유기층을 갖는 유기탄소자로서,

상기 전자주입전극과 유기층의 사이에는 주성분으로서 전자전위력 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층을 갖는 유기탄소자.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 무기결연성 전자주입층을 안정성분으로서 산화게르마늄(GeO_2) 및/또는 산화실리콘(SiO_2)을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

청구항 3. 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 안정성분으로서 산화게르마늄(GeO_2) 및/또는 산화실리콘(SiO_2)을 상기 주성분에 대하여 GeO_2 및/또한 SiO_2 환산으로 50mol% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

청구항 4. 제1항 내지 제3항 중의 한 항에 있어서, 상기 주성분으로서 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O), 산화루비듐(Rb_2O), 산화세슘(Cs_2O), 산화칼슘(CaO), 산화스트론튬(SrO), 산화바륨(BaO), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화하프늄(HfO_2), 산화테르븀(Tb_2O_3) 및 산화토륨(ThO_2) 중의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

청구항 5. 제1항 내지 제4항 중의 한 항에 있어서, 기관상에 적어도 전자주입전극, 무기결연성 전자주입층, 발광층, 음주입전극이 순차로 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

청구항 6. 제1항 내지 제5항 중의 한 항에 있어서, 상기 무기결연성 전자주입층은, 유기층측에 산소가 많고, 전자주입전극 측에 산소가 적은 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

청구항 7. 제6항에 있어서, 기관상에 적어도 음주입전극, 유기층, 무기결연성 전자주입층, 전자주입전극이 순차로 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기탄소자.

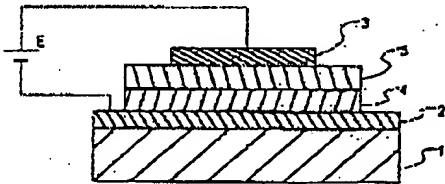
청구항 8. 전자주입전극과 유기층의 사이에 주성분으로서 전자전위력 3eV 이하의 산화물을 함유하고, 여기에 안정성분이 첨가되어 있는 무기결연성 전자주입층을 성막할 때,

산소를 가하지 않고 전체 막두께의 1/5~4/5를 성막한 후, O_2 를 1~9% 정도 첨가하여 나머지부분을 성막하는 유기탄소자의 제조방법.

청구항 9. 제6항에 있어서, 제6항 또는 제7항의 유기탄소자를 얻는 유기탄소자의 제조방법.

도 9

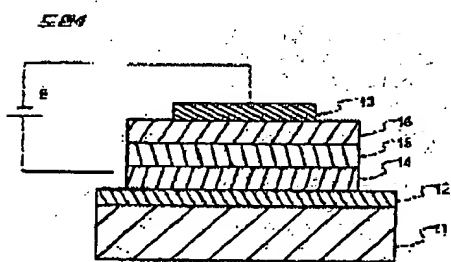
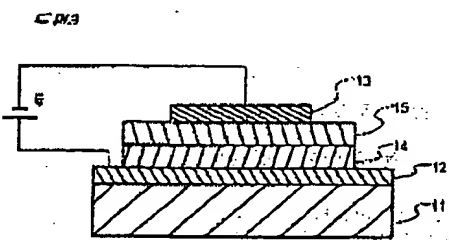
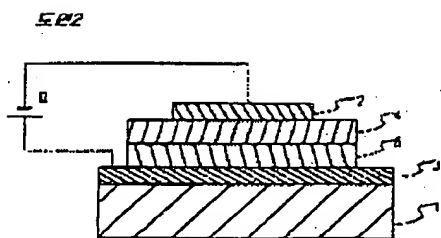
도 9



10-9

[실시예 10]

특 2001-0023642



10-10

10-10

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device which has the inorganic insulation electron injection layer in which it has a hole impregnation electrode and an electron injection electrode, and it is the organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], the oxide of 3eV or less of electron affinities is contained as a principal component between said electron injection electrodes and organic layers, and the stabilization component is added by this on the substrate.

[Claim 2] Said inorganic electron injection layer is the organic EL device of claim 1 containing a germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as a stabilization component.

[Claim 3] About the germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as said stabilization component, it is GeO₂ to said principal component. And/or, SiO₂ Organic EL device of claims 1 or 2 contained below 50 mol% by conversion.

[Claim 4] As said principal component, lithium oxide (Li₂O), sodium oxide (Na₂O), An oxidation potassium (K₂O), an oxidation rubidium (Rb₂O), caesium oxide (Cs₂O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), One organic EL device of claims 1-3 containing one sort of an oxidation yttrium (Y₂O₃), an oxidation hafnium (HfO₂), an oxidation terbium (Tb₂O₃), and a thorium oxide (ThO₂), or two sorts or more.

[Claim 5] One organic EL device of claims 1-4 with which the laminating of an electron injection electrode, an inorganic insulation electron injection layer, a luminous layer, and the hole impregnation electrode is carried out one by one at least on the substrate.

[Claim 6] Said inorganic electron injection layer is one organic EL device of claims 1-6 which an organic layer side has much oxygen and have structure with little oxygen in an electron injection electrode side.

[Claim 7] The organic EL device of claim 6 with which the laminating of a hole impregnation electrode, an organic layer, an inorganic electron injection layer, and the electron injection electrode is carried out one by one at least on the substrate.

[Claim 8] O₂ after the whole thickness forms membranes 1/5-4/5, without containing the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component, facing forming the inorganic electron injection layer in which the stabilization component is added by this, and adding oxygen between an electron injection electrode and an organic layer The manufacture approach of the organic EL device which adds about 1 to 99% and forms the remaining part.

[Claim 9] The manufacture approach of the organic EL device of claim 8 which obtains the organic EL device of claims 6 or 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to inorganic / organic junction structure where it is used for the component which impresses electric field to the thin film of an organic compound, and emits light, in detail about an organic electroluminescence (electroluminescence) component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally an organic EL device is Alq₃ which forms transparent electrodes, such as ITO, on a glass substrate, shows the hole transportation layer of an organic amine system, and electronic conductivity on it, and shows strong luminescence. The laminating of the organic luminous layer which consists of material is carried out, and it is considering as the basic component of the structure in which the electrode with still smaller work functions, such as MgAg, was formed.

[0003] As component structure reported until now, it has the structure where the organic compound layer (one layer or two or more layers) was pinched between the hole impregnation electrode and the electron injection electrode, and there is two-layer structure or a three-tiered structure as an organic compound layer.

[0004] As an example of two-layer structure, there is structure where the hole transportation layer and the luminous layer were formed between the hole impregnation electrode and the electron injection electrode, or structure where the luminous layer and the electronic transportation layer were formed between the hole impregnation electrode and the electron injection electrode. As an example of a three-tiered structure, there is structure where the hole transportation layer, the luminous layer, and the electronic transportation layer were formed between the hole impregnation electrode and the electron injection electrode. Moreover, the monolayer structure which gave all the roles to the monolayer is also reported by a macromolecule and mixed stock.

[0005] The typical structure of an organic EL device is shown in drawing 3 and drawing 4.

[0006] In drawing 3, the hole transportation layer 14 and luminous layer 15 which are an organic compound are formed between the hole impregnation electrode 12 prepared on the substrate 11, and the electron injection electrode 13. In this case, the luminous layer 15 has also achieved the function of an electronic transportation layer.

[0007] In drawing 4, the hole transportation layer 14, the luminous layer 15, and the electronic transportation layer 16 which are an organic compound are formed between the hole impregnation electrode 12 prepared on the substrate 11, and the electron injection electrode 13.

[0008] In these organic EL devices, dependability poses a problem in common. That is, an organic EL device has a hole impregnation electrode and an electron injection electrode theoretically, and needs the organic layer for carrying out impregnation transportation of a hole and the electron efficiently from inter-electrode [these]. However, these ingredients tend to receive a damage at the time of manufacture, and there is a problem also in compatibility with an electrode. Moreover, degradation of an organic thin film also has the problem that it is remarkable and large, compared with LED and LD.

[0009] Moreover, there is much what has a comparatively expensive organic material, and in order to

offer the organic EL device application product of low cost, the merit of replacing some of the configuration film with a cheap inorganic material is large.

[0010] Moreover, luminous efficiency is improved more than former and development of a component with more little consumed electric current is desired by low driver voltage.

[0011] In order to solve such a problem, how to use each merit of an organic material and an inorganic semiconductor material is considered. That is, they are organic / inorganic semi-conductor junction which transposed the organic hole transportation layer to the inorganic p type semiconductor. Although such examination was considered by patent No. 2636341, JP,2-139893,A, JP,2-207488,A, and JP,6-119973,A, it cannot acquire the property exceeding the organic electroluminescence of the component former in a luminescence property or the dependability of a basic component.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It has the merit which an organic material and an inorganic material have, and it is long lasting, effectiveness is improved, and the purpose of this invention has low operating voltage, and is offering a low cost organic EL device.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by one configuration of following the (1) - (9).

(1) The organic EL device which has the inorganic insulation electron injection layer in which it has a hole impregnation electrode and an electron injection electrode, and it is the organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], the oxide of 3eV or less of electron affinities is contained as a principal component between said electron injection electrodes and organic layers, and the stabilization component is added by this on the substrate.

(2) Said inorganic electron injection layer is the organic EL device of the above (1) containing a germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as a stabilization component.

(3) About the germanium dioxide (GeO₂) and/or silicon oxide (SiO₂) as said stabilization component, it is GeO₂ to said principal component. And/or, SiO₂ The above (1) contained below 50 mol% by conversion, or (2) organic EL devices.

As said principal component, (4) Lithium oxide (Li₂O), sodium oxide (Na₂O), An oxidization potassium (K₂O), an oxidization rubidium (Rb₂O), caesium oxide (Cs₂O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), One organic EL device of above-mentioned (1) - (3) containing one sort of an oxidization yttrium (Y₂O₃), an oxidization hafnium (HfO₂), an oxidization terbium (Tb₂O₃), and a thorium oxide (ThO₂), or two sorts or more.

(5) One organic EL device of above-mentioned (1) - (4) with which the laminating of an electron injection electrode, an inorganic insulation electron injection layer, a luminous layer, and the hole impregnation electrode is carried out one by one at least on the substrate.

(6) Said inorganic electron injection layer is one organic EL device of above-mentioned (1) - (6) which an organic layer side has much oxygen and has structure with little oxygen in an electron injection electrode side.

(7) The organic EL device of the above (6) with which the laminating of a hole impregnation electrode, an organic layer, an inorganic electron injection layer, and the electron injection electrode is carried out one by one at least on the substrate.

(8) O₂ after the whole thickness forms membranes 1/5-4/5, without containing the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component, facing forming the inorganic electron injection layer in which the stabilization component is added by this, and adding oxygen between an electron injection electrode and an organic layer The manufacture approach of the organic EL device which adds about 1 to 99% and forms the remaining part.

(9) The manufacture approach of the organic EL device the above (8) which obtains the above (6) or the organic EL device of (7).

[0014]

[Embodiment of the Invention] The organic EL device of this invention has a hole impregnation

electrode and an electron injection electrode on a substrate, is an organic EL device which has the organic layer which participates in a luminescence function at least inter-electrode [these], contains the oxide of 3eV or less of electron affinities as a principal component between said electron injection electrodes and organic layers, and has the inorganic insulation electron injection layer in which the stabilization component is added by this.

[0015] Thus, an electron can be efficiently poured in to the organic layer which consists of an electron injection electrode a luminous layer side, the migration of a hole to an electron injection electrode from an organic layer side can be controlled, and the recombination of the hole in a luminous layer and an electron can be made to perform efficiently by using the oxide of 3 or less eV of electron affinities as a principal component, and considering as the inorganic insulation electron injection layer in which the stabilization component is added by this. That is, the work function in the conduction band of an inorganic insulation electron injection layer is about 3.0eV or less, since a band gap is set to about 5-8eV, an electron can be efficiently poured in from an electron injection electrode to a luminous layer, and migration to the electron injection electrode of a hole can be controlled. By the following work function adjustment component, this work function can be adjusted suitably and can be used. Moreover, it can consider as the organic EL device having the merit which inorganic materials, such as weatherability and thermal resistance, have, and the merit which the organic material that degrees of freedom of a component design, such as luminescence wavelength and a luminescence property, are large has.

[0016] The principal component of an inorganic insulation electron injection layer is a 0.8-3eV oxide preferably 3eV or less of electron affinities. Moreover, when it is left in atmospheric air, few hygroscopic ingredients are stable and it is desirable. As such an ingredient, for example, lithium oxide (Li_2O), sodium oxide (Na_2O), An oxidization potassium (K_2O), an oxidization rubidium (Rb_2O), caesium oxide (Cs_2O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), an oxidization yttrium (Y_2O_3), an oxidization hafnium (HfO_2), an oxidization terbium (Tb_2O_3), and a thorium oxide (ThO_2) can be mentioned. These oxides can use one sort or two sorts or more.

[0017] As a stabilization component, even if it leaves it in atmospheric air, very little hygroscopic oxide is desirable, and especially silicon oxide (SiO_2) and/or a germanium dioxide (GeO_2) are desirable. It is SiO_2 to the oxide of a principal component by the need about these. And/or, GeO_2 It is desirable to make it especially desirable 0.8-50 mol% content by conversion below 50 mol%.

[0018] Each above-mentioned oxide may be somewhat deflected after this, although it usually exists with stoichiometric composition.

[0019] an inorganic insulation electron injection layer -- more than band gap 5eV -- especially 6eV or more is desirable. Especially as the upper limit, although not regulated, it is usually about 8eV. About 2.5-3eV of an electron affinity is desirable.

[0020] A work function (electron affinity) and the value of a band gap are decided by the matter which constitutes a diaphragm structure and a thin film. The value of a band gap can be measured with spectroscopy etc. by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to which the work function applied photoelectron radiation.

[0021] As a gestalt of an inorganic insulation electron injection layer, they are amorphous thin films or these laminating thin films.

[0022] As thickness of an inorganic insulation electron injection layer, especially although there is especially no limit, its about 1-10nm is desirable 0.2-10nm.

[0023] A spatter is desirable although various kinds of physical or chemical thin film formation approaches, such as a spatter and EB vacuum deposition, etc. can be considered as the manufacture approach of the above-mentioned inorganic insulation electron injection layer.

[0024] When forming an inorganic insulation electron injection layer by the spatter, the pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1-1Pa. The inert gas used for the usual sputtering system, for example, Ar, Ne, Xe, Kr, etc., can be used for sputtering gas. Moreover, it is N_2 by the need. You may use. As an ambient atmosphere at the time of a spatter, it adds to the above-mentioned sputtering gas, and is O_2 . You may mix about 1 to 99%. What is necessary is just to consider

as 1 yuan or plural spatters, using the above-mentioned oxide as a target.

[0025] In addition, in case the laminating of the inorganic electron injection layer is carried out, it is good to carry out ashing of the organic layer etc., and to divide and carry out the laminating of the inorganic electron injection layer to two-layer, when there is a possibility of receiving a damage. That is, a laminating is carried out thinly, without adding oxygen first, oxygen is added further and a laminating is carried out thickly. In this case, the thickness when not adding oxygen carries out to about 1 of the whole / five to 4/5. At this time, about 60 - 90% of the usual oxygen content of the oxygen deficiency layer which formed membranes without adding oxygen is desirable. Moreover, although the oxidizing zone which added oxygen and formed membranes exists with the stoichiometric composition as a usual oxide, it may be deflected somewhat after this. Therefore, the difference of the oxygen content of an oxygen deficiency layer and an oxidizing zone is 20% or more 10% or more especially preferably. Moreover, the amount of oxygen may be changing continuously in the above-mentioned range.

[0026] Although the RF spatter using RF power source as a spatter, DC spatter, etc. can be used, especially RF spatter is desirable. As power of a sputtering system, it is 2 0.1-10W/cm by RF spatter preferably. The range is desirable and a membrane formation rate is 0.5 - 10 nm/min, especially 1 - 5 nm/min. The range is desirable.

[0027] As substrate temperature at the time of membrane formation, it is about room temperature (25 degrees C) -150 degree C.

[0028] Its matter of a low work function is desirable, for example, in order that an electron injection electrode material may raise metallic element simple substances, such as K, Li, Na, Mg, La, Ce, calcium, Sr, Ba, aluminum, Ag, In, Sn, Zn, and Zr, or stability, it is desirable to use the alloy system containing them of two components and three components. As an alloy system, Ag-Mg (Ag:0.1 - 50at%), aluminum-Li (Li:0.01 - 12at%), In-Mg (Mg:50 - 80at%), aluminum-calcium (calcium:0.01 - 20at%), etc. are mentioned, for example. The thin films which consist of these ingredients, and two or more kinds of those multilayered films are used for an electron injection electrode layer.

[0029] What is necessary is just to set especially preferably 0.1nm or more of 0.5nm or more of thickness of an electron injection electrode thin film to 1nm or more that what is necessary is just to consider as the thickness more than [which can perform electron injection enough] fixed. Moreover, although there is especially no limit in the upper limit, thickness is just usually about 1-500nm. On an electron injection electrode, an auxiliary electrode (protection electrode) may be prepared further.

[0030] In order that the thickness of an auxiliary electrode may secure electron injection effectiveness and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent, the range of 100-500nm is [that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed] especially preferably desirable [thickness] 100 morenm or more 50nm or more. When an auxiliary-electrode layer is too thin, the effectiveness is not acquired, and the step coverage nature of an auxiliary-electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if an auxiliary-electrode layer is too thick, since the stress of an auxiliary-electrode layer will become large, the growth rate of a dark spot will become quick.

[0031] An auxiliary electrode chooses the optimal quality of the material according to the quality of the material of the electron injection electrode to combine, and it should just be used for it. For example, if it thinks securing electron injection effectiveness as important, when thinking closure nature as important that what is necessary is just to use metals of low resistance, such as aluminum, metallic compounds, such as TiN, may be used.

[0032] What is necessary is just to usually set it to about 50-500nm as thickness of the whole which combined the electron injection electrode and the auxiliary electrode, although there is especially no limit.

[0033] As for a hole impregnation electrode material, what can pour in a hole efficiently to a hole impregnation layer is desirable, and its matter which is 4.5-5.5eV of work functions is desirable. Specifically, what considered either tin dope indium oxide (ITO), zinc dope indium oxide (IZO), indium oxide (In 2O3), the tin oxide (SnO2) and a zinc oxide (ZnO) as the main presentation is desirable. These oxides may be somewhat deflected from the stoichiometric composition. In 2O3 Receiving SnO2

Further 5 - 12wt% of a mixing ratio is desirable 1 - 20wt%. Moreover, In $2O_3$ in IZO Receiving ZnO_2 A mixing ratio is usually about 12-32wt%.

[0034] The hole impregnation electrode may contain silicon oxide (SiO_2) in order to adjust a work function. The content of silicon oxide (SiO_2) is SiO_2 to ITO. About 0.5 - 10% is desirable at a mol ratio. SiO_2 The work function of ITO increases by containing.

[0035] As for especially the electrode of the side which takes out light, it is desirable that a luminescence wavelength band and light transmittance [especially usually as opposed to each luminescence light 400-700nm] are 90% or more 80% or more. If permeability becomes low, the luminescence from a luminous layer itself will decline and it will become difficult to get about brightness required as a light emitting device.

[0036] Especially the thickness of an electrode has the desirable range of 50-300nm 50-500nm. Moreover, although especially a limit does not have the upper limit, if not much thick, the worries about decline in permeability, exfoliation, etc. will arise. When thickness is too thin, sufficient effectiveness is not acquired but there is a problem also in respect of the film reinforcement at the time of manufacture etc.

[0037] The organic EL device of this invention is good to consider substrate 1 / electron injection electrode 2 / inorganic insulation electron injection layer 4 / luminous layer 5 / hole impregnation electrode 3, and the usual laminating configuration (for a hole impregnation electrode to be in a substrate side.) as the configuration by which the laminating was carried out conversely, as shown in drawing 1 . By considering as a reverse laminating, the damage to the organic layer by ashing at the time of inorganic electron injection layer membrane formation can be prevented. Moreover, as shown, for example in drawing 2 , it is good also as a configuration to which the laminating of substrate 1 / hole impregnation electrode 3 / luminous layer 5 / inorganic insulation electron injection layer 4 / the electron injection electrode 2 was carried out one by one. In this case, what is necessary is just to make an inorganic electron injection layer into the above-mentioned two-layer structure. These are chosen suitably and used by a specification, a production process, etc. of a display. In drawing 1 and 2, the drive power source E is connected between the hole impregnation electrode 2 and the electron injection electrode 2. In addition, the above-mentioned luminous layer 5 expresses the luminous layer of a wide sense, and contains a hole impregnation transportation layer, a luminous layer in a narrow sense, a hole transportation layer, etc.

[0038] moreover, the component of the above-mentioned invention -- an electrode layer / inorganic layer (inorganic insulation electron injection layer), a luminous layer / electrode layer / inorganic layer, a luminous layer / electrode layer / inorganic layer, and a luminous layer / electrode layer -- you may put on ... and multistage. Such component structure can perform color tone adjustment and multiple-colorizing of the luminescent color.

[0039] A luminous layer consists of a cascade screen of one kind which participates in a luminescence function at least, or two kinds or more of organic compound thin films.

[0040] A luminous layer has a hole (electron hole) and electronic impregnation functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of a hole and an electron generate an exciton. An electron and a hole can be poured in and conveyed with easily and sufficient balance by using a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0041] The luminous layer may have further everything but a luminous layer in a narrow sense for the hole impregnation transportation layer, the electronic transportation layer, etc. as occasion demands.

[0042] A hole impregnation transportation layer has the function which bars the function which makes easy impregnation of the hole from a hole impregnation electrode, the function convey a hole to stability, and an electron, and the electronic transportation layer prepared as occasion demands has the function which bars in the function which makes easy impregnation of the electron from an inorganic electron injection layer, the function convey an electron to stability, and a hole. These layers increase - Make the hole and electron which are poured into a luminous layer shut up, make a recombination field optimize, and improve luminous efficiency.

[0043] Although the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole impregnation transportation

layer, and especially the thickness of an electronic transportation layer are not restricted and change also with formation approaches, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm.

[0044] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole impregnation transportation layer and the thickness of an electronic transportation layer are based on the design of recombination / luminescence field. When dividing the impregnation layer and transportation layer of a hole, as for 1nm or more and a transportation layer, it is [an impregnation layer] desirable to be referred to as 1nm or more. The upper limit of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 500nm and a transportation layer. About such thickness, it is also the same as when preparing two layers of impregnation transportation layers.

[0045] The luminous layer of an organic EL device is made to contain the fluorescence matter which is the compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such fluorescence matter, for example is mentioned. moreover, quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, or the derivative of those, a tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, coronene, and 12-phthaloperi -- non, a derivative etc. is mentioned. Furthermore, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), a tetra-aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. can be used.

[0046] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the use as a dopant is desirable. the content of the compound in the luminous layer in such a case -- 0.01 - 10wt%, and further 0.1 - 5wt % it is -- things are desirable. The luminescence wavelength property of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of a component improve.

[0047] As a host substance, a quinolinolato complex is desirable and the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is desirable. As such an aluminum complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70733,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0048] First specifically Tris (8-quinolinolato) aluminum, screw (8-quinolinolato) magnesium, Screw ({Benzof}-8-quinolinolato) zinc, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8-quinolinolato) indium, tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are screw (5-chloro-8-quinolinolato) calcium, 5, 7-dichloro-8-quinolinolato aluminum, tris (5, 7-dibromo-8-hydroxy quinolinolato) aluminum, Pori [zinc (II)-screw (8-hydroxy-5-kino RINIRU) methane], etc.

[0049] You may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol or its derivative. Moreover, as such a thing Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (alt.-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (METAKUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (1-

NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), screw (2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (alt.-KUREZORATO) aluminum (III) and screw (2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. -- it is.

[0050] In addition, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III), Screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. -- you may be .

[0051] As other host substances, a phenyl anthracene derivative given in JP,8-12600,A (Japanese Patent Application No. No. 110569 [six to]), a tetra-aryl ethene derivative given in JP,8-12969,A (Japanese Patent Application No. No. 114456 [six to]), etc. are desirable.

[0052] A luminous layer may serve as an electronic transportation layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit these fluorescence matter.

[0053] Moreover, as for a luminous layer, it is also desirable to consider as the mixolimnion of at least one sort of hole impregnation transportability compounds and at least one sort of electron injection transportability compounds if needed, and it is desirable to make a dopant contain in this mixolimnion further. The content of the compound in such a mixolimnion is 0.01 - 20wt%, and further 0.1 - 15wt %. Carrying out is desirable.

[0054] In a mixolimnion, since the hopping conduction pass of a carrier is made, each carrier moves in the inside of the advantageous matter in polarity, since reverse polar carrier impregnation stops being able to happen easily, an organic compound stops being able to receive a damage easily and it has the advantage that a component life is extended. Moreover, while being able to change the luminescence wavelength property which the mixolimnion itself has by making such a mixolimnion contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence reinforcement can be raised and the stability of a component can also be raised.

[0055] What is necessary is just to choose respectively the hole impregnation transportability compound and electron injection transportability compound which are used for a mixolimnion from the below-mentioned hole impregnation transportability compound and an electron injection transportability compound. It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a hole impregnation transportability compound especially, for example, the triphenyl diamine derivative which is a hole transportability compound, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0056] As a compound of electron injection transportability, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3). Moreover, it is also desirable to use the above-mentioned phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative.

[0057] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound for hole impregnation transportation layers, for example, the triphenyl diamine derivative which is the above-mentioned hole transportability compound, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0058] Although the mixing ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration,

generally, the weight ratio of a compound which has the compound / electron injection transportation function of a hole impregnation transportability compound is desirable to 1 / 99 - 99/1, and a pan, and it is desirable to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0059] Moreover, the thickness of a mixolimnion is more than the thickness equivalent to one layer of molecular layers, and it is desirable to carry out to under the thickness of an organic compound layer. It is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0060] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation as the formation approach of a mixolimnion is desirable, when vapor pressure (evaporation temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixolimnion to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in the shape of an island. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent material, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0061] Moreover, the various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole impregnation transportability compound. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort. What is necessary is to make it another layer, to carry out a laminating or just to mix, when using two or more sorts together.

[0062] Quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or the derivative of those, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for the electronic transportation layer prepared if needed. An electronic transportation layer may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electronic transportation layer should just be based on vacuum evaporation etc. like a luminous layer. Although the electronic transportation layer of this organic substance ingredient is not required, it may usually be prepared according to the conditions of the configuration and others of a component.

[0063] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a hole impregnation transportation layer, a luminous layer, and the electronic transportation layer of an organic material, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of a component must be made high, and the injection efficiency of a hole will also fall remarkably.

[0064] Considering as the degree of vacuum of 10⁻⁴ or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as extent is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of a component can be made low or generating and growth of a dark spot can be controlled.

[0065] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0066] Furthermore, in order to prevent oxidation of the organic layer of a component, or an electrode, it is desirable to close a component top with a closure plate etc. In order to prevent invasion of moisture, an adhesive resin layer is used for a closure plate, and it pastes up and seals a closure plate. closure gas - Ar, helium, and N₂ etc. -- inert gas etc. is desirable. Moreover, the moisture content of this closure gas

is 100 ppm. It is 10 ppm more preferably hereafter. It is 1 ppm especially hereafter. It is desirable that it is the following. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually 0.1 ppm. It is extent.

[0067] Especially glass is desirable, although it is plate-like preferably as an ingredient of a closure plate and the transparence thru/or translucent ingredient of glass, a quartz, resin, etc., etc. is mentioned. As such glass material, although the field of cost to alkali glass is desirable, the thing of glass presentations, such as soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, and silica glass, is also desirable. Glass material without surface treatment can use it cheaply with soda glass especially, and it is desirable. As a closure plate, a metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0068] A closure plate may adjust height using a spacer and may hold it in desired height. As an ingredient of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable. Although a spacer is usually the granular object to which particle size was equal, as long as especially the configuration is not limited and there is no trouble in the function as a spacer, it may be various configurations. As the magnitude, the diameter of circle conversion is 1-20 micrometers. It is 1-10 micrometers more preferably. It is 2-8 micrometers especially. It is desirable. The thing of such a diameter is 100 micrometers of grain length. It is desirable that it is [following] extent, and although especially the minimum is not regulated, it is usually a diameter and more than comparable.

[0069] In addition, when a crevice is formed in a closure plate, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As desirable magnitude in the case of using it, although it is good in said range, it is 2-8 micrometers especially. The range is desirable.

[0070] It may be beforehand mixed into the adhesives for the closures, or a spacer may be mixed at the time of adhesion. the content of the spacer in the adhesives for the closures -- desirable -- 0.01 - 30wt% - - it is 0.1 - 5wt% more preferably.

[0071] Although the stable bond strength can be maintained as adhesives, and it is not limited especially if airtightness is good, it is desirable to use cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive.

[0072] In this invention, as a substrate which forms the organic electroluminescence structure, a crystal substrate, for example, Si, GaAs, ZnSe, ZnS, GaP, InP, etc. are raised, and an amorphous substrate, for example, glass, a quartz, etc. can also use for these crystal substrates a crystalline substance and the substrate in which the buffer layer of amorphous or a metal was formed. Moreover, as a metal substrate, Mo, aluminum, Pt, Ir, Au, Pd, etc. can be used, and a glass substrate is used preferably. Since a substrate becomes an ordinary light ejection side, it is desirable to have the same light transmission nature as the above-mentioned electrode.

[0073] Furthermore, many this invention components may be arranged in on a flat surface. The luminescent color of each component arranged in on a flat surface can be changed, and it can be made the display of a color.

[0074] The luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains the color filter film and the fluorescence matter in a substrate, or the dielectric reflective film.

[0075] What is necessary is to adjust the property of a color filter according to the light in which an organic EL device emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for the color filter film the color filter used with the liquid crystal display etc.

[0076] Moreover, if the color filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element ingredient and a fluorescence conversion layer carry out light absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of a component will also improve.

[0077] Moreover, it is good as for instead of a color filter using an optical thin film like dielectric multilayers.

[0078] Although the fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in the fluorescence conversion film and performs color conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence ingredient, and a

light absorption ingredient, as a presentation.

[0079] As for a fluorescence ingredient, it is [that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is in fact, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound and a cyanine system compound, a phthalocyanine system compound (for subphthalocyanine etc. to be included) naphthalo imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0080] As for a binder, what can perform detailed patterning in photolithography, printing, etc. is [that what is necessary is just to choose an ingredient which does not quench fluorescence fundamentally] desirable. Moreover, when formed in the condition of touching a hole impregnation electrode, on a substrate, an ingredient which does not receive a damage at the time of membrane formation of a hole impregnation electrode (ITO, IZO) is desirable.

[0081] When the light absorption of a fluorescence ingredient is insufficient, it uses, but when there is no need, it is not necessary to use a light absorption ingredient. Moreover, a light absorption ingredient should just choose an ingredient which does not quench the fluorescence of a fluorescence ingredient.

[0082] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive mold and a pulse drive mold, it can also usually be considered as an alternating current drive. Applied voltage is usually 2-30V. It considers as extent.

[0083]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

Scrub washing of the trade name by Corning, Inc. 7059 substrate was carried out using neutral detergent as a <example 1> glass substrate.

[0084] This substrate top was fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa. Subsequently, with reduced pressure maintained, aluminum was vapor-deposited in thickness of 20nm, and Li_2O was continuously vapor-deposited in thickness of 5nm, and it considered as the auxiliary electrode and the electron injection electrode.

[0085] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 5 mol% mixing of silicon oxide (SiO_2) to potassium oxide (K_2O : 2.0eV of electron affinities). As membrane formation conditions at this time, it is O_2 to the substrate temperature of 25 degrees C, and sputtering gas Ar. It mixes so that it may be set to 1:1, and they are membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and injection power 5 W/cm². It carried out.

[0086] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the -biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq_3), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD: Alq_3 = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped.

[0087] Subsequently, with vacuum deposition, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole transportation layer was formed, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole impregnation layer was formed.

[0088] Furthermore, the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0089] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (reverse laminating) was obtained.

[0090] In the above, instead of forming an inorganic hole impregnation layer, it vapor-deposited in thickness of 30nm, the organic EL device used as the electron injection transportation layer was produced, and it considered as the comparison sample with vacuum deposition by making tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq_3) into evaporation rate 0.2 nm/sec.

[0091] K₂O/SiO₂ SiO₂ [as opposed to / as a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence / K₂O]² The mol ratio was 4.9%.

[0092] When electric field were impressed to the obtained organic EL device, diode characteristics were shown, the ITO side was made plus and bias of the ALi side was made to minus in air at it, the current increased with the increment in an electrical potential difference, and luminescence which observed from the closure plate side and was carried out clearly in the usual interior of a room was observed. Moreover, the fall of brightness was not seen even if it carried out repeat luminescence actuation.

[0093] Next, it is 100 mA/cm² as an accelerated test. Luminescence brightness and a life property were investigated with the fixed current. Compared with the same comparison sample, luminescence brightness was completely improving about 10% except having used the conventional organic material as the electron injection transportation layer. Moreover, this invention sample was maintaining 80% or more of brightness to brightness having reduced the comparison sample by half in 200 hours in 200 hours.

[0094] It is thought by having replaced the electron injection layer with the organic compound, and having used the chemical stable inorganic oxide as a reason the outstanding life property was acquired, by this example, that it is because the hole was blocked and impregnation of the electron to a luminous layer was effectively carried out to stability over long duration.

[0095] The same substrate as the <example 2> example 1 was fixed to the substrate electrode holder of a sputtering system, and the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0096] The substrate with which ITO was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Subsequently, after washing a front face UV/O₃, it fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to 1x10⁻⁴ or less Pa.

[0097] Subsequently, with vacuum deposition, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole impregnation layer was formed, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole transportation layer was formed.

[0098] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq₃), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD:Alq₃ = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped.

[0099] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic insulation electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 5 mol% mixing of silicon oxide (SiO₂) to potassium oxide (K₂O: electron affinity 2.0). As membrane formation conditions, they are the substrate temperature of 25 degrees C, membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and injection power 5 W/cm². It carried out. At this time, carrying out 100SCCM supply, sputtering gas is first made into Ar:100%, an inorganic insulation electron injection layer is formed and continued to 0.5nm thickness, and it is Ar/O₂ : The inorganic insulation electron injection layer was formed to 0.5nm thickness, carrying out 100SCCM supply as 1/1.

[0100] Furthermore, with reduced pressure maintained, Li₂O was vapor-deposited in thickness of 5nm, and aluminum was continuously vapor-deposited in thickness of 20nm, and it considered as the electron injection electrode and the auxiliary electrode.

[0101] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (forward laminating) was obtained.

[0102] K₂O/SiO₂ As a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence, the oxygen content of a lower layer (membranes are formed without O₂) was about 70 usual%.

[0103] When the electrical potential difference was impressed to a hole impregnation electrode and electron injection inter-electrode and having been driven like the example 1, it checked from the

substrate side and the almost same luminescence as an example 1 has been checked.

[0104] Scrub washing of the trade name by Corning, Inc. 7059 substrate was carried out using neutral detergent as a <example 3> glass substrate.

[0105] This substrate top was fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to 1×10^{-4} or less Pa. Subsequently, with reduced pressure maintained, aluminum was vapor-deposited in thickness of 20nm, and Li_2O was continuously vapor-deposited in thickness of 5nm, and it considered as the auxiliary electrode and the electron injection electrode.

[0106] Furthermore, with reduced pressure maintained, it moved to the sputtering system and the inorganic electron injection layer was formed at the target at 1nm thickness using what did 3 mol% mixing of a germanium dioxide (GeO_2) to the oxidization rubidium (Rb_2O). As membrane formation conditions at this time, it is O_2 to the substrate temperature of 25 degrees C, and sputtering gas Ar. It mixes so that it may be set to 1:1, and they are membrane formation rate 1 nm/min, the working pressure of 0.5Pa, and injection power 5 W/cm². It carried out.

[0107] having maintained reduced pressure -- N, N, N', and N' - tetrakis (m-biphenyl) -1 and 1' -- the -biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD), tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq_3), and rubrene were vapor-deposited in thickness of 40nm as whole evaporation rate 0.2 nm/sec, and were made into the luminous layer. TPD: Alq_3 = 1:1 (weight ratio) and this mixture -- receiving -- rubrene -- 0.5-mol% -- it doped.

[0108] Subsequently, with vacuum deposition, TPD was vapor-deposited in thickness of 20nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, the hole transportation layer was formed, the poly thiophene was vapor-deposited in thickness of 10nm by evaporation rate 0.1 nm/sec, and the hole impregnation layer was formed.

[0109] Furthermore, the ITO hole impregnation electrode layer of 200nm of thickness was formed by the DC magnetron sputtering method using the ITO oxide target.

[0110] Glass closure was carried out at the last and the organic EL device (reverse laminating) was obtained.

[0111] In the above, instead of forming an inorganic hole impregnation layer, it vapor-deposited in thickness of 30nm, the organic EL device used as the electron injection transportation layer was produced, and it considered as the comparison sample with vacuum deposition by making tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq_3) into evaporation rate 0.2 nm/sec.

[0112] $\text{Rb}_2\text{O}/\text{GeO}_2/\text{GeO}$ [as opposed to / as a result of carrying out the component analysis of the mixed thin film by X-ray fluorescence / Rb_2O] 2 The mol ratio was 2.9%.

[0113] When electric field were impressed to the obtained organic EL device, diode characteristics were shown, the ITO side was made plus and bias of the AlLi side was made to minus in air at it, the current increased with the increment in an electrical potential difference, and luminescence which observed from the closure plate side and was carried out clearly in the usual interior of a room was observed. Moreover, the fall of brightness was not seen even if it carried out repeat luminescence actuation.

[0114] Next, it is 100 mA/cm² as an accelerated test. Luminescence brightness and a life property were investigated with the fixed current. Compared with the same comparison sample, luminescence brightness was completely improving about 10% except having used the conventional organic material as the electron injection transportation layer. Moreover, this invention sample was maintaining 80% or more of brightness to brightness having reduced the comparison sample by half in 200 hours in 200 hours.

[0115] It is thought that it is because the hole was blocked by having replaced the electron injection layer with the organic compound like the example 1, and having used the chemical stable inorganic oxide and this example carried out impregnation of the electron to a luminous layer to stability over long duration effectively as a reason the outstanding life property was acquired.

[0116] In the <example 4> example 1, the principal component of an inorganic electron injection layer is replaced with potassium oxide (K_2O). Lithium oxide (Li_2O), sodium oxide (Na_2O), caesium oxide (Cs_2O), A calcium oxide (CaO), a strontium oxide (SrO), the barium oxide (BaO), Yttrium oxide (Y_2O_3), an oxidation hafnium (HfO_2), When one sort of an oxidization terbium (Tb_2O_3) and a thorium

oxide (ThO_2) or two sorts or more should be contained and also the organic EL device was obtained like the example 1, the almost same result as an example 1 was obtained.

[0117]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it has the merit which an organic material and an inorganic material have, and it is long lasting, effectiveness is improved, and an organic EL device with low operating voltage can be offered.

[Translation done.]

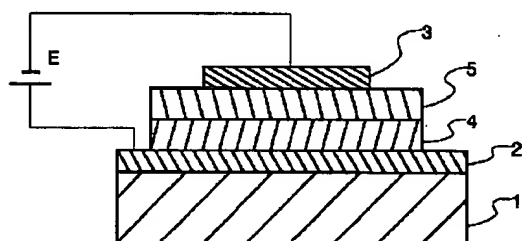
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

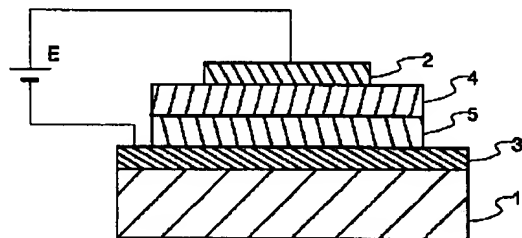
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

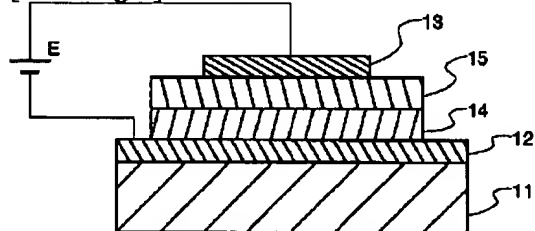
[Drawing 1]



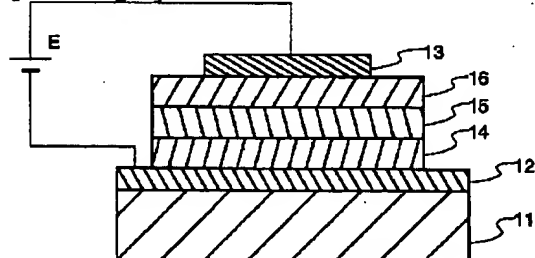
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.